

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/042199 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 277/82, C07C 50/26, 50/24, 50/02, 50/12, 50/04, A61K 7/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09381

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. August 2002 (22.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 55 907.0 14. November 2001 (14.11.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

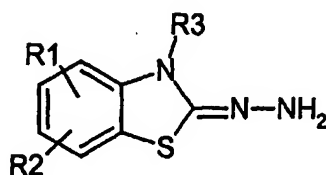
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PASQUIER, Cé-  
cile [CH/CH]; Imp. des Primevères, CH-1723 Marly  
(CH). UMBRICH, Gisela [CH/CH]; Route du Confin  
54, CH-1723 Marly (CH). BUCLIN-CHARRIÈRE,  
Véronique [CH/CH]; Les Floréales 8, CH-1638 Mor-  
lon (CH). OBERSON, Sylviane [CH/CH]; Faubourg  
132, CH-1730 Ecuwillens (CH). BRAUN, Hans-Jürgen  
[DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

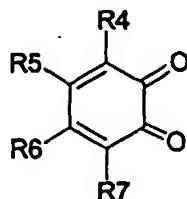
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: AGENT AND METHOD FOR COLORING KERATIN FIBERS CONTAINING 2-BENZOTHAZOLINONE-HYDRA-  
ZONE AND QUINONE DERIVATIVES

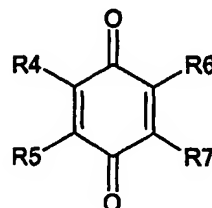
(54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUM FÄRBen VON KERATINFASERN ENTHALTEND 2-BENZOTHAZO-  
LINON-HYDRAZON UND CHINON-DERIVATE



(I)



(II)



(III)

(57) Abstract: The invention relates to an agent for coloring fibers (A), which is produced by mixing two components (A1) and (A2). Said agent is characterized in that component (A1) contains at least a 2-benzothiazolinone-hydrazone derivative of formula (I) or the physiologically acceptable salt thereof and component (A2) contains at least one ortho-quinone of formula (II) or a para-quinone of formula (III). The invention also relates to a method for dyeing hair using said agent and a multicomponent kit for hair dyeing.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Fasern (A), welches durch Vermischen zweier Komponenten (A1) und (A2) hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Komponente (A1) mindestens ein 2-Benzothiazolinon-hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz enthält, und die Komponente (A2) mindestens ein ortho-Chinon der Formel (II) oder para-Chinon der Formel (III) enthält; sowie ein Verfahren zum Färben von Haaren unter Verwendung dieses Mittels und ein Mehrkomponenten-Kit zur Färbung von Haaren.

WO 03/042199 A1



(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Beschreibung

MITTEL UND VERFAHREN ZUM FÄRBen VON KERATINFASERN ENTHALTEND 2-BENZOTHAZOLINON  
-HYDRAZON UND CHINON-DERIVATE

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Seide, Wolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches eine Kombination aus (i) mindestens einem 2-Benzothiazolinon-hydrazon-Derivat und (ii) mindestens einer chinoiden-Verbindung enthält, sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern unter Verwendung dieses Mittels.

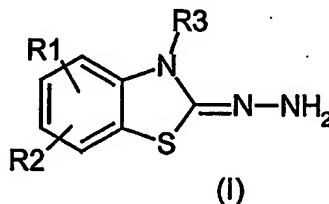
Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Endresultat hauptsächlich in den Bereich der Oxidationsfärbemittel oder der Tönungen unterteilt. Oxidationshaarfarben eignen sich hervorragend für die Abdeckung von höheren Grauanteilen, hierbei werden die bei einem Grauanteil von bis zu 50 % verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als oxidative Tönungen bezeichnet, während die bei einem Grauanteil von über 50 % oder zum "Hellerfärben" verwendeten Oxidationsfärbemittel in der Regel als sogenannte oxidative Farben bezeichnet werden. Direktziehende Farbstoffe sind hauptsächlich in nicht-oxidativen Färbemitteln (sogenannten Tönungsmitteln) enthalten. Einige direktziehende Farbstoffe, wie zum Beispiel Nitrofarbstoffe, können aufgrund ihrer geringen Größe in das Haar eindringen und es -zumindest in den äusseren Bereichen- direkt anfärben. Derartige Tönungen sind sehr haarschonend und überstehen in der Regel 6 bis 8 Haarwäschen. Direktziehende Farbstoffe werden ebenfalls oft in oxidativen Färbemitteln zur Erzeugung bestimmter Nuancen beziehungsweise zur Intensivierung der Farbe eingesetzt.

Weiterhin wurden in der EP-OS 0 848 942, DE-OS 43 35 624 und EP-PS 0 460 996 bereits Färbesysteme auf der Basis von Benzochinonen sowie Aminogruppen und/oder Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen beschrieben.

Die bisher bekannten Färbesysteme können jedoch die an Färbemittel gestellten Anforderungen nicht in jeder Hinsicht erfüllen. Es besteht daher weiterhin ein großer Bedarf für Färbemittel, die insbesondere unter milden Bedingungen sowohl intensive als auch schonende Färbungen ermöglichen.

Überraschenderweise wurde nunmehr gefunden, daß durch die Verwendung einer Kombination aus mindestens einem (i) 2-Benzothiazolinon-hydrazon-Derivat und (ii) mindestens einer chinoiden-Verbindung, auf schonende Weise unter milden Bedingungen intensive Färbungen im gelben bis braunen Farbbereich ermöglicht werden.

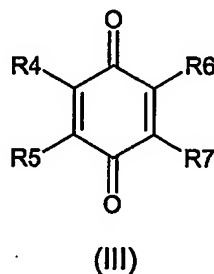
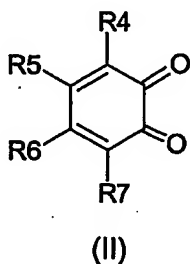
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung von Fasern (A), wie zum Beispiel Wolle, Seide, Baumwolle oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, welches vor der Anwendung durch Vermischen zweier Komponenten (A1) und (A2) hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Komponente (A1) mindestens ein 2-Benzothiazolinon-hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz enthält,



worin **R1** und **R2** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, eine Sulfogruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carboxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Acetamidogruppe oder eine NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-Gruppe darstellen, wobei die Reste R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine carbozyklische oder heterozyklische, substituierte oder unsubstituierte, aromatische Verbindung darstellen, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten heterozyklischen (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)- Rest (beispielsweise eine Imidazolidino-, Piperidino-, Pyrrolidino-, Pyrazolidino-, Piperazino- oder Morpholino-Gruppe) bilden; oder **R1** und **R2** gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden;

**R3** gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, einer mit einem Halogenatom (F, Cl, Br, J) substituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, einer Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe, einer Acetylgruppe, einer Formylgruppe, einer substituierten oder unsubstituierten Benzylgruppe, einer isozyklischen oder heterozyklischen Verbindung ist;

und die Komponente (A2) mindestens ein ortho-Chinon der Formel (II) oder para-Chinon der Formel (III) enthält,



mit **R4**, **R5**, **R6** und **R7** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, einer Hydroxygruppe, einem geradkettigen oder verzweigten (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Mono-hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Poly-hydroxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxyrest, einem geradkettigen oder verzweigten Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Poly-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylrest, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkylendioxygruppe, einer Sulfogruppe, einer Cyanogruppe, einem geradkettigen oder verzweigten Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylrest, einer Aminogruppe -NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, wobei die Reste R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine carbozyklische oder heterozyklische, substituierte oder unsubstituierte, aromatische Verbindung darstellen, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten heterozyklischen (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Rest (beispielsweise eine Imidazolidino-, Piperidino-, Pyrrolidino-, Pyrazolidino-, Piperazino- oder Morpholino-Gruppe) bilden; oder bei o-Chinonen der Formel (II) **R4** und **R5** und/oder **R6** und **R7** oder **R5** und **R6** beziehungsweise bei p-Chinonen der Formel (III) **R4** und **R5**, und/oder **R6** und **R7** jeweils zusammen mit dem Restmolekül einen heterozyklischen oder carbozyklischen, substituierten oder unsubstituierten Ring bilden können.

Unter den Verbindungen der Formel (I) sind die folgenden 2-Benzothiazolinon-hydrazon-Derivate bevorzugt:

3-Methyl-2-benzothiazolinon-hydrazon-Hydrochlorid,

3-Ethyl-2-benzothiazolinon-hydrazon-Hydrochlorid,

3-Phenyl-2-benzothiazolinon-hydrazon-Hydrochlorid und

3-Benzyl-2-benzothiazolinon-hydrazon-Hydrochlorid, wobei das 3-Methyl-2-benzothiazolinon-hydrazon-Hydrochlorid besonders bevorzugt ist.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zum Teil im Handel erhältlich. Sie können jedoch auch nach aus der Literatur bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise in Analogie zu den in den in der DE-PS 1049381, JP-OS 51-019767 oder DD-PS 114415 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Bevorzugte ortho-Chinone der Formel (II) sind:

4,5-Dimethoxy-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 5(5H),6(6H)-Dioxo-1,3-benzodioxol, 2,3-Dihydro-1,4-dimethyl-3-hydroxy-1H-indol-5,6-dion, 2,3-Dihydro-3-hydroxy-4-methoxy-1-methyl-1H-indol-5,6-dion, 3,5-Di(1,1-dimethylethyl)-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 2,3-Dihydro-3-hydroxy-1-methyl-1H-indol-5,6-dion, 3,4,5,6-Tetrachlor-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 4,5-Dimethoxy-3,6-diphenyl-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 4,5-Di(phenylamino)-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, Kakothelin, 3,4-Dihydro-3,4-dioxo-1-naphthalinsulfonsäure-ammoniumsalz, 4-Methoxy-1,2-naphthalindion, 1,2-Naphthalindion, 1,2-Naphthalindion-4-sulfonsäure-natriumsalz, 4-Amino-1,2-naphthalindion-hydrat (2:1) und 9,10-Phenanthrenchinon; wobei die folgenden ortho-Chinone besonders bevorzugt sind: 4,5-Dimethoxy-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 5(5H),6(6H)-Dioxo-1,3-benzodioxol, 2,3-Dihydro-1,4-dimethyl-3-hydroxy-1H-indol-5,6-dion, 3,5-Di(1,1-dimethylethyl)-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 3,4,5,6-Tetrachlor-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, Kakothelin, 1,2-Naphthalindion, 1,2-Naphthalindion-4-sulfonsäure-natriumsalz, 4-Amino-1,2-naphthalindion-hydrat (2:1) und 9,10-Phenanthrenchinon.

Bevorzugte para-Chinone der Formel (III) sind:

1,4-Benzochinon, 2-Methyl-1,4-benzochinon, 2-tert-Butyl-1,4-benzochinon, 2-Phenyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dimethyl-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon, 2-Methyl-5-(1-methylethyl)-1,4-benzochinon, 2,5-Di-tert-butyl-1,4-benzochinon, 2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzochinon, 2,5-Diphenyl-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzochinon, 2-Methoxy-1,4-benzochinon, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2,3-Dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-3-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-3-methoxy-6-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-3,6-diphenyl-1,4-benzochinon, 3-Hydroxy-2-methoxy-5-methyl-1,4-benzochinon, 2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrahydroxy-1,4-benzochinon, 2-Brom-1,4-benzochinon, 2-Chlor-1,4-benzochinon, 2-Fluor-1,4-benzochinon, 2-Brom-5-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dibrom-1,4-benzochinon, 2,5-Dibrom-3,6-diphenyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dibrom-3-methyl-6-(1-methylethyl)-1,4-benzochinon, 2-Chlor-6-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dichlor-1,4-benzochinon, 2,6-Dichlor-1,4-benzochinon, 2,5-Dichlor-3,6-dimethyl-1,4-benzochinon, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon, 3,6-Dioxo-cyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril, 2,5-Dichlor-3,6-dioxo-cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonitril, 2,5-Dichlor-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 2,5-Dichlor-3,6-dimethylamino-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-benzochinon, 2-Amino-5-methyl-1,4-benzochinon, 5-Amino-2-chlor-1,4-benzochinon, 2,5-Di((2-hydroxyethyl)amino)-1,4-benzochinon, 2,5-Diamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinon,



1,4-Naphthalindion, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthalindion und 1H-Indol-4,7-dion, wobei die folgenden para-Chinone besonders bevorzugt sind:  
1,4-Benzochinon, 2-Methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Diphenyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrahydroxy-1,4-benzochinon, 2,5-Di((2-hydroxyethyl)amino)-1,4-benzochinon,  
1,4-Naphthalindion, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthalindion und 1H-Indol-4,7-dion.

Die Verbindungen der Formel (I) und die ortho- oder para-Chinone der Formel (II) oder (III) werden in der Regel getrennt voneinander aufbewahrt und erst kurz vor der Anwendung miteinander vermischt. Es ist jedoch auch möglich, sofern die Verbindungen der Formel (I) und die ortho- oder para-Chinone der Formel (II) oder (III) in fester Form vorliegen, diese gemeinsam abzupacken und das gebrauchsfertige Färbemittel (A) kurz vor der Anwendung durch Vermischen der Verbindungen der Formel (I) und der ortho- oder para-Chinone der Formel (II) oder (III) mit Wasser oder einer die übrigen Bestandteile des Mittels enthaltenden flüssigen Zubereitung herzustellen.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) sowie den ortho-Chinonen der Formel (II) und/oder para-Chinonen der Formel (III) in der Komponente (A2) sowie der gebrauchsfertigen Zubereitung (A) gegebenenfalls zusätzlich weitere übliche, physiologisch unbedenkliche, direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthalten.

Diese direktziehenden Farbstoffe können in der Komponente (A2) in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt werden, wobei die Gesamtmenge an direktziehenden Farbstoffen in dem durch Vermischen der Komponenten (A1) und (A2) erhaltenen gebrauchsfertigen Färbemittel (A) etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, beträgt.

Das erfindungsgemäße Färbemittel besteht in der Regel aus einer Mischung der Komponenten (A1) und (A2), nämlich einer Farbträgermasse (A1), welche die Verbindung der Formel (I) enthält, und einer weiteren Farbträgermasse (A2), welche die chinoide Verbindung der Formel (II)/(III) enthält.

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die ortho-Chinone der Formel (II) und/oder para-Chinone der Formel (III) sind in der jeweiligen Farbträgermasse (Komponente (A1) bzw. Komponente (A2)) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,02 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,2 bis 10 Gewichtsprozent, enthalten, wobei in dem gebrauchsfertigen Färbemittel (A) die Verbindungen der Formel (I) sowie das ortho-Chinon der Formel (II) und/oder para-Chinon der Formel (III) jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sind.

Die Zubereitungsform für die Komponenten (A1) und (A2) sowie des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion sein. Ihre Zusammensetzung stellt eine

Mischung der Verbindung der Formel (I) beziehungsweise der ortho-Chinone der Formel (II) und/oder para-Chinone der Formel (III) mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche in Färbemitteln verwendete Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen, Gelen oder Aerosolschäumen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, n-Propanol und Isopropanol oder Glykole wie Glycerin und 1,2-Propan-diol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächen-aktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäure-alkanolamide, oxethylierte Fettsäureester, ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke oder Cellulosederivate, Parfüme, Haarvorbehandlungsmittel, Konditionierer, Haarquellmittel, Konservierungsstoffe, weiterhin Vaseline, Paraffinöl und Fettsäuren sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothen-säure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)), die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)) und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent (jeweils bezogen auf die Komponente (A1) bzw. (A2)).

Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) sowie der Farbstoffmassen (A1) und (A2) beträgt jeweils etwa 3 bis 12, vorzugsweise etwa 4 bis 10, wobei sich der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) in der Regel bei der Mischung der Komponente (A1) mit der Komponente (A2) einstellt. Zur Einstellung des für die Färbung gewünschten pH-Wertes der Komponenten (A1) und (A2) sowie des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) können -falls erforderlich- jedoch auch alkalisierende Mittel, wie zum Beispiel Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkaliacetate (insbesondere Natriumacetat), Erdalkaliacetate, Alkalicarbonat oder Erdalkalicarbonat (insbesondere Natriumcarbonat), oder Säuren, wie zum Beispiel Milchsäure, Essigsäure, Weinsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Zitronensäure, Ascorbinsäure oder Borsäure, zugesetzt werden.

Das gebrauchsfertige Färbemittel wird unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen der Komponenten (A1) und (A2) -gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkalisierungsmittel oder einer Säure- hergestellt und sodann auf die Faser, insbesondere menschliche Haare, aufgetragen. Je nach gewünschter Farbtiefe läßt man diese Mischung etwa 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise etwa 15 bis 30 Minuten, bei einer Temperatur von etwa 20 bis 50 °C, insbesondere bei etwa 30 bis 40 °C einwirken. Anschließend wird die Faser mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Kit, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1) und einem Mittel der Komponente (A2), sowie gegebenenfalls einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes (Alkalisierungsmittel oder Säure). Selbstverständlich können auch die Mittel der Komponenten (A1) und (A2) aus mehreren

Einzelkomponenten bestehen, welche erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander vermischt werden. Ebenfalls ist ein 2-Komponenten-Kit möglich, dessen 1. Komponente aus einem die Verbindungen der Formel (I) und die ortho-Chinone der Formel (II) und/oder para-Chinone der Formel (III) sowie gegebenenfalls weitere übliche pulverförmige kosmetische Zusatzstoffe enthaltenden Pulver besteht, und dessen 2. Komponente Wasser oder eine flüssige kosmetische Zubereitung ist. Besonders bevorzugt ist jedoch ein 2-Komponenten-Kit, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1) und einem Mittel der Komponente (A2).

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht eine schonende, gleichmäßige und dauerhafte Färbung der Fasern, insbesondere von Keratinfasern, wie zum Beispiel menschlichen Haaren, wobei eine breite Farbpalette von gelben bis roten beziehungsweise braun-schwarzen Farbtönen möglich ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

**Beispiele****Beispiele 1 – 17****Komponente (A1)**

4,0 g	Decylpolyglucose (Plantaren® 2000), wässrige Lösung
0,2 g	Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat
5,0 g	Ethanol
0,59 g	3-Methyl-2-benzothiazolinon-hydrason-Hydrochlorid-Hydrat
Y g	Ethanol-Zusatz gemäß Tabelle 1
ad 100,0 g	Wasser entmineralisiert

**Komponente (A2)**

X g	ortho- oder para-Chinon gemäß Tabelle 1
-----	---

Bei Raumtemperatur (20-25 °C) oder unter leichtem Erwärmen (35-40 °C) werden die vorstehend genannten Bestandteile homogen miteinander vermischt. Der pH-Wert des gebrauchsfertigen Färbemittels (A) wird -falls erforderlich- mit Natronlauge, Natriumcarbonat, Ammoniak oder Zitronensäure auf den in der Tabelle 1 angegebenen Wert eingestellt.

Das gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf das Haar aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und odann getrocknet.

Die Einsatzmenge der ortho- oder para-Chinone sowie die erhaltenen Färbungen sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen L\*a\*b\*-Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

**Tabelle 1:**

Bsp. Nr.	Verwendetes Chinon	pH-Wert	Ethanol-Zusatz	Farbton	Farbmeßwerte
1	4,5-Dimethoxy-1,2-benzochinon (0,41 g)	3,0	20 g	ziegelrot	L= 45,3 a= +34,8 b= +29,7
2	4,5-Dimethoxy-1,2-benzochinon (0,41 g)	10,1	20 g	fuchs-orange	L= 44,7 a= +23,5 b= +21,1
3	4,5-Methylendioxy-o-benzochinon (0,39 g)	8,0	16 g	braun-orange	L= 53,4 a= +22,6 b= +26,9
4	Kakothelin (1,26 g)	7,1	14 g	rot	L= 50,6 a= +32,1 b= +12,6
5	1,2-Naphthochinon (0,38 g)	7,1	20 g	orangerot	L= 50,7 a= +28,8 b= +22,0

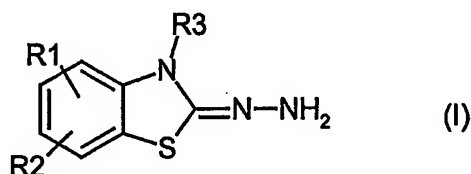
6	1,2-Naphthochinon-4-sulfonsäure-natriumsalz (0,66 g)	2,8	20 g	bordeaux-rot	L= 42,8 a= +34,3 b= -0,0
7	4-Amino-1,2-naphthochinon-hemihydrat (0,87 g)	7,4	19 g	orange	L= 52,7 a= +35,8 b= +41,8
8	9,10-Phenanthren-chinon (0,55 g)	7,8	20 g	orange-gelb	L= 59,1 a= +25,2 b= +25,9
9	1,4-Benzochinon (0,27 g)	5,9	--	fuchs-orange	L= 49,1 a= +20,3 b= +18,8
10	2-Methyl-1,4-benzochinon (0,30 g)	5,9	--	rosa-orange	L= 61,8 a= +22,5 b= +22,7
11	2,5-Diphenyl-1,4-benzochinon (0,65 g)	6,4	--	gelb	L= 76,1 a= +5,1 b= +23,3
12	2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon (0,35 g)	3,0	--	rötliches Mahagoni	L= 31,8 a= +22,3 b= +20,7
13	2,3,5,6-Tetrahydroxy-1,4-benzochinon (0,52 g)	3,6	--	orange	L= 34,2 a= +27,5 b= +30,4
14	2,5-Di((2-hydroxyethyl)amino)-1,4-benzochinon (0,56 g)	7,0	--	gelb	L= 70,7 a= +9,7 b= +23,9



15	1,4-Naphthalindion (0,39 g)	7,4	--	bräun- liches Mahagoni	L= 31,5 a= +14,2 b= +9,3
16	5,8-Dihydroxy-1,4- naphthalindion (0,47 g)	9,8	--	braun	L= 35,2 a= +10,7 b= +5,4
17	1H-Indol-4,7-dion (0,37 g)	7,0	--	kupfer- braun	L= 54,6 a= +14,2 b= +26,3

### Patentansprüche

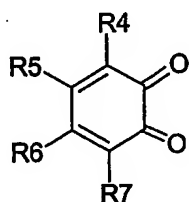
1. Mittel zur Färbung von Fasern (A), welches durch Vermischen zweier Komponenten (A1) und (A2) hergestellt wird und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Komponente (A1) mindestens ein 2-Benzo-thiazolinon-hydrazon-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches Salz enthält,



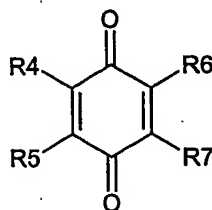
worin **R1** und **R2** gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine mit einem Halogenatom substituierte (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, eine Sulfogruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carboxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Acetamido-gruppe oder eine NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>-Gruppe darstellen, wobei die Reste R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine carbozyklische oder heterozyklische, substituierte oder unsubstituierte, aromatische Verbindung darstellen, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten heterozyklischen (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)- Rest bilden; oder **R1** und **R2** gemeinsam mit dem Restmolekül ein heterozyklisches oder carbozyklisches, substituiertes oder unsubstituiertes Ringsystem bilden;

**R3** gleich einer (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, einer mit einem Halogenatom substituierten (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, einer Sulfo-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylgruppe, einer Acetyl-

gruppe, einer Formylgruppe, einer substituierten oder unsubstituierten Benzylgruppe, einer isozyklischen oder heterozyklischen Verbindung ist; und die Komponente (A2) mindestens ein ortho-Chinon der Formel (II) oder para-Chinon der Formel (III) enthält,



(II)



(III)

mit **R4**, **R5**, **R6** und **R7** unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, Chlor, Brom, Fluor, einer Hydroxygruppe, einem geradkettigen oder verzweigten (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Monohydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Polhydroxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkoxyrest, einem geradkettigen oder verzweigten Mono-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Poly-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alkoxy-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-alkylrest, einer (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>)-Alkylendioxygruppe, einer Sulfogruppe, einer Cyanogruppe, einem geradkettigen oder verzweigten Amino-(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylrest, einer Aminogruppe -NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>, wobei die Reste R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander Wasserstoff, eine (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-Alkylgruppe, eine carbozyklische oder heterozyklische, substituierte oder unsubstituierte, aromatische Verbindung darstellen, oder R<sup>a</sup> und R<sup>b</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom einen gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten heterozyklischen (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-Rest bilden;

oder bei o-Chinonen der Formel (II) **R4** und **R5** und/oder **R6** und **R7** oder **R5** und **R6** beziehungsweise bei p-Chinonen der Formel (III) **R4** und **R5**, und/oder **R6** und **R7** jeweils zusammen mit dem Restmolekül einen

heterozyklischen oder carbozyklischen, substituierten oder unsubstituierten Ring bilden.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das 2-Benzothiazolinon-hydrazon-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist aus 3-Methyl-2-benzothiazolinon-hydrazon-Hydrochlorid, 3-Ethyl-2-benzothiazolinon-hydrazon-Hydrochlorid, 3-Phenyl-2-benzothiazolinon-hydrazon-Hydrochlorid und 3-Benzyl-2-benzothiazolinon-hydrazon-Hydrochlorid.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das ortho-Chinon der Formel (II) ausgewählt ist aus 4,5-Dimethoxy-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 5(5H),6(6H)-Dioxo-1,3-benzodioxol, 2,3-Dihydro-1,4-dimethyl-3-hydroxy-1H-indol-5,6-dion, 2,3-Dihydro-3-hydroxy-4-methoxy-1-methyl-1H-indol-5,6-dion, 3,5-Di(1,1-dimethylethyl)-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 2,3-Dihydro-3-hydroxy-1-methyl-1H-indol-5,6-dion, 3,4,5,6-Tetrachlor-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 4,5-Dimethoxy-3,6-diphenyl-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, 4,5-Di(phenylamino)-3,5-cyclohexadien-1,2-dion, Kakothelin, 3,4-Dihydro-3,4-dioxo-1-naphthalinsulfonsäure-ammoniumsalz, 4-Methoxy-1,2-naphthalindion, 1,2-Naphthalindion, 1,2-Naphthalindion-4-sulfonsäure-natriumsalz, 4-Amino-1,2-naphthalindion-hydrat (2:1) und 9,10-Phenanthrenchinon.
4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das para-Chinon der Formel (III) ausgewählt ist aus 1,4-Benzochinon, 2-Methyl-1,4-benzochinon, 2-tert-Butyl-1,4-benzochinon, 2-Phenyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dimethyl-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethyl-1,4-benzochinon, 2-Methyl-5-(1-methylethyl)-1,4-benzochinon, 2,5-Di-tert-butyl-1,4-

benzochinon, 2,6-Di-tert-butyl-1,4-benzochinon, 2,5-Diphenyl-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-benzochinon, 2-Methoxy-1,4-benzochinon, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2,3-Dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinon, 2,6-Dimethoxy-5-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-3-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-3-methoxy-6-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-3,6-diphenyl-1,4-benzochinon 3-Hydroxy-2-methoxy-5-methyl-1,4-benzochinon, 2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrahydroxy-1,4-benzochinon, 2-Brom-1,4-benzochinon, 2-Chlor-1,4-benzochinon, 2-Fluor-1,4-benzochinon, 2-Brom-5-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dibrom-1,4-benzochinon, 2,5-Dibrom-3,6-diphenyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dibrom-3-methyl-6-(1-methylethyl)-1,4-benzochinon, 2-Chlor-6-methyl-1,4-benzochinon, 2,5-Dichlor-1,4-benzochinon, 2,6-Dichlor-1,4-benzochinon, 2,5-Dichlor-3,6-dimethyl-1,4-benzochinon, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon, 3,6-Dioxo-cyclohexa-1,4-dien-1,2-dicarbonitril, 2,5-Dichlor-3,6-dioxo-cyclohexa-1,4-dien-1,4-dicarbonitril, 2,5-Dichlor-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 2,5-Dichlor-3,6-dimethylamino-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrabrom-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinon, 2,3,5,6-Tetrafluor-1,4-benzochinon, 2-Amino-5-methyl-1,4-benzochinon, 5-Amino-2-chlor-1,4-benzochinon, 2,5-Di((2-hydroxyethyl)-amino)-1,4-benzochinon, 2,5-Diamino-3,6-dichlor-1,4-benzochinon, 1,4-Naphthalindion, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthalindion und 1H-Indol-4,7-dion.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es die 2-Benzothiazolinon-hydrazon-Derivate der Formel (I) sowie

die ortho-Chinone der Formel (II) und/oder para-Chinone der Formel (III) in der jeweiligen Farbträgermasse (Komponente (A1) beziehungsweise Komponente (A2)) jeweils in einer Gesamtmenge von 0,02 bis 20 Gewichtsprozent enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 0,02 bis 20 Gewichtsprozent eines physiologisch unbedenklichen, direktziehenden Farbstoffs aus der Gruppe der kationischen und anionischen Farbstoffe, der Dispersionsfarbstoffe, der Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Chinonfarbstoffe und der Triphenylmethanfarbstoffe enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das gebrauchsfertige Färbemittel (A) einen pH-Wert von 3 bis 12 aufweist.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

9. Verfahren zum Färben von Haaren bei dem das gebrauchsfertige Färbemittel (A) unmittelbar vor der Anwendung durch Vermischen zweier Komponenten (A1) und (A2) -gegebenenfalls unter Zusatz eines Alkalisierungsmittels oder einer Säure- hergestellt und sodann auf die Haare aufgetragen wird und nach einer Einwirkungszeit von 5 bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 20 bis 50 °C das Haar mit Wasser gespült, gegebenenfalls mit einem Shampoo gewaschen und sodann getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein durch Vermischen zweier

Komponenten (A1) und (A2) erhältliches Färbemittel (A) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet wird.

10. Mehrkomponenten-Kit zum Färben von Haaren, bestehend aus einem Mittel der Komponente (A1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 und einem Mittel der Komponente (A2) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, sowie gegebenenfalls einem Mittel zur Einstellung des pH-Wertes.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09381

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D277/82 C07C50/26 C07C50/24 C07C50/02 C07C50/12  
C07C50/04 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ESPIN J.C. ET AL: "Inhibition of Mushroom Polyphenol Oxidase by Agaritine" J. AGRIC. FOOD CHEM., vol. 46, no. 8, 1998, pages 2976-2980, XP002223784 abstract page 2977, column 1, paragraph 6 -column 2, paragraph 3 ---	1
X	US 3 869 454 A (BUGAUT ANDREE ET AL) 4 March 1975 (1975-03-04) abstract column 4, line 6 - line 14 claims --- -/--	1-10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 December 2002

Date of mailing of the international search report

20/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stix-Malaun, E



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09381

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 848 942 A (WELLA AG) 24 June 1998 (1998-06-24) cited in the application abstract examples claims -----	1-10
A	EP 0 460 996 A (OREAL) 11 December 1991 (1991-12-11) cited in the application abstract examples claims -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/EP 02/09381**

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3869454	A	04-03-1975	BE 784359 A1	04-12-1972
			CA 1021324 A1	22-11-1977
			CA 1020463 A2	08-11-1977
			CH 560539 A5	15-04-1975
			DE 2227214 A1	14-12-1972
			FR 2140205 A1	12-01-1973
			GB 1360562 A	17-07-1974
			IT 982408 B	21-10-1974
			LU 63287 A1	22-01-1973
			US 3985499 A	12-10-1976
			US 4151162 A	24-04-1979
			LU 64565 A1	16-07-1973
EP 0848942	A	24-06-1998	DE 19653292 C1	09-04-1998
			BR 9706379 A	01-06-1999
			EP 0848942 A1	24-06-1998
			JP 10182380 A	07-07-1998
			US 5879411 A	09-03-1999
EP 0460996	A	11-12-1991	FR 2662713 A1	06-12-1991
			AT 111346 T	15-09-1994
			CA 2043362 A1	30-11-1991
			DE 69103962 D1	20-10-1994
			DE 69103962 T2	09-02-1995
			EP 0460996 A1	11-12-1991
			JP 5098584 A	20-04-1993
			US 5180400 A	19-01-1993

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09381

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D277/82 C07C50/26 C07C50/24 C07C50/02 C07C50/12  
C07C50/04 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	ESPIN J.C. ET AL: "Inhibition of Mushroom Polyphenol Oxidase by Agaritine" J. AGRIC. FOOD CHEM., Bd. 46, Nr. 8, 1998, Seiten 2976-2980, XP002223784 Zusammenfassung Seite 2977, Spalte 1, Absatz 6 - Spalte 2, Absatz 3	1
X	US 3 869 454 A (BUGAUT ANDREE ET AL) 4. März 1975 (1975-03-04) Zusammenfassung Spalte 4, Zeile 6 - Zeile 14 Ansprüche	1-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. Dezember 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/12/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Stix-Malaun, E

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09381

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 848 942 A (WELLA AG) 24. Juni 1998 (1998-06-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Beispiele Ansprüche	1-10
A	EP 0 460 996 A (OREAL) 11. Dezember 1991 (1991-12-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Beispiele Ansprüche	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09381

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3869454	A	04-03-1975	BE 784359 A1	04-12-1972
			CA 1021324 A1	22-11-1977
			CA 1020463 A2	08-11-1977
			CH 560539 A5	15-04-1975
			DE 2227214 A1	14-12-1972
			FR 2140205 A1	12-01-1973
			GB 1360562 A	17-07-1974
			IT 982408 B	21-10-1974
			LU 63287 A1	22-01-1973
			US 3985499 A	12-10-1976
			US 4151162 A	24-04-1979
			LU 64565 A1	16-07-1973
EP 0848942	A	24-06-1998	DE 19653292 C1	09-04-1998
			BR 9706379 A	01-06-1999
			EP 0848942 A1	24-06-1998
			JP 10182380 A	07-07-1998
			US 5879411 A	09-03-1999
EP 0460996	A	11-12-1991	FR 2662713 A1	06-12-1991
			AT 111346 T	15-09-1994
			CA 2043362 A1	30-11-1991
			DE 69103962 D1	20-10-1994
			DE 69103962 T2	09-02-1995
			EP 0460996 A1	11-12-1991
			JP 5098584 A	20-04-1993
			US 5180400 A	19-01-1993